

12008

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

J1017 U.S. PTO
09/960498
09/24/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 9月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-298005

出 願 人

Applicant(s):

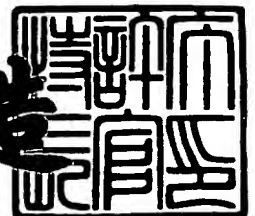
株式会社デンソー

株式会社日本自動車部品総合研究所

2001年 8月24日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3076747

【書類名】 特許願

【整理番号】 TIA1804

【提出日】 平成12年 9月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01J 21/16

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

【氏名】 田中 政一

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

【氏名】 近藤 寿治

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

【氏名】 中西 友彦

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

【氏名】 小池 和彦

【特許出願人】

【識別番号】 000004260

【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【代表者】 岡部 弘

【特許出願人】

【識別番号】 000004695

【氏名又は名称】 株式会社日本自動車部品総合研究所

【代表者】 小林 久徳

【代理人】

【識別番号】 100067596

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 求馬

【電話番号】 052-683-6066

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006334

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9105118

【包括委任状番号】 9105130

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミック触媒体とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体に触媒を担持してなるセラミック触媒体であって、上記触媒粒子が、触媒金属粒子の外表面を覆う耐蒸散性金属の層を有していることを特徴とするセラミック触媒体。

【請求項 2】 上記触媒金属が貴金属であり、上記耐蒸散性金属が酸化物としての融点が 1 1 0 0℃以上の高融点金属である請求項 1 記載のセラミック触媒体。

【請求項 3】 上記耐蒸散性金属が触媒活性を有する請求項 1 または 2 記載のセラミック触媒体。

【請求項 4】 上記耐蒸散性金属が R h、M n、N i、C u、W、C r から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 または 2 記載のセラミック触媒体。

【請求項 5】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体を、触媒金属を含む溶液に浸漬、焼付けして、上記触媒金属を担持させた後、耐蒸散性金属を含む溶液に浸漬、焼付けして、担持させた上記触媒金属粒子の外表面を覆って耐蒸散性金属の層を形成することを特徴とするセラミック触媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車エンジンの排ガス浄化用触媒等に使用されるセラミック触媒体、セラミック担体と、それらの製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

排ガス浄化用触媒として、従来より、高耐熱衝撃性のコーディエライトハニカム構造体よりなる担体表面を、多孔性の γ -アルミナで被覆（コート）し、貴金属触媒を担持させたものが広く用いられている。コート層を形成するのは、コー

ディエライトの比表面積が小さく、そのままでは、必要な量の触媒成分を担持させることができないからで、 γ -アルミナのような高比表面積材料を用いて、担体の表面積を大きくしている。

【0003】

しかしながら、担体のセル壁表面を γ -アルミナでコートすることは、重量増加による熱容量増加をまねく。近年、触媒の早期活性化のために、セル壁を薄くして熱容量を下げるのが検討されているが、コート層の形成により、その効果が半減してしまう。また、各セルの開口面積が低下するため圧損が増加する、コーディエライトのみの場合より熱膨張係数が大きくなるといった不具合があった。

【0004】

そこで、本発明者等は、先に、比表面積を向上させるためのコート層を形成することなく、必要量の触媒成分を担持可能なセラミック担体を提案した（特願2000-104994）。コーディエライト自体の比表面積を向上させる方法は、従来から検討されているが（例えば、特公平5-50338号公報等）、酸処理や熱処理によりコーディエライトの結晶格子が破壊されて強度が低下するなど、実用的ではなかった。これに対し、特願2000-104994のセラミック担体は、酸素欠陥や格子欠陥のような欠陥や、微細なクラック等、比表面積として測定されない程度の微小な細孔を設けているので、強度を保持しつつ、触媒成分を直接担持させることが可能である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

このセラミック担体に触媒を担持した触媒体は、低熱容量・低圧損で触媒の早期活性化により高い浄化性能が得られる。しかしながら、長期使用により触媒が蒸散して触媒性能が低下するおそれがあることが判明した。これは、触媒である貴金属が酸化性ガスとの接触により融点の低い酸化物となるためで、 γ -アルミナをコートした従来の触媒体でも見られるが、 γ -アルミナの気孔内に触媒が保持される従来の触媒体に比べて、触媒が蒸散しやすい問題があった。

【0006】

そこで、本発明の目的は、触媒金属の蒸散による劣化を抑制し、耐久性に優れた高性能のセラミック触媒体とその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の請求項1のセラミック触媒体は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体に触媒を担持してなるセラミック触媒体であって、上記触媒粒子が、触媒金属粒子の外表面を覆う耐蒸散性金属の層を有していることを特徴とする。

【0008】

蒸散性を有する触媒金属は1500ないし2000℃程度の高い融点を有するが、排ガス浄化触媒等として使用される間に、表面が酸化されて融点の低い酸化物となる。本発明のように、触媒が担体表面に直接担持される構成では、排ガスの流れ等の影響を受けやすいため、 γ -アルミナをコートした従来の触媒体よりも触媒が蒸散しやすくなる。そこで、本発明では、触媒の酸化を防ぐため、各触媒粒子の外表面に耐蒸散性金属の層を形成する。このように触媒粒子を二層構造とすることで、内側の触媒金属を保護し、酸化を抑制して蒸散を防止することができる。よって、熱劣化を防止して、耐久性を大きく向上できる。

【0009】

請求項2のように、上記触媒金属に貴金属を、また、上記耐蒸散性金属には、酸化物としての融点が1100℃以上の高融点金属を用いる。請求項3のように、この時、上記耐蒸散性金属が触媒活性を有すると、より好ましい。具体的には、請求項4のように、上記耐蒸散性金属として、Rh、Mn、Ni、Cu、W、Crから選ばれる少なくとも1種が使用される。

【0010】

請求項5は、本発明のセラミック触媒体を製造する方法であり、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体を、まず、触媒金属を含む溶液に浸漬、焼付けして、上記触媒金属を担持させる。その後、耐蒸散性金属を含む溶液に浸漬、焼付けすることにより、担持させた上記触媒金属粒子の外表面を覆って耐蒸散性金属の層を形成することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明では、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体を用い、このセラミック担体に、触媒を担持して、セラミック触媒体とする。ここで、担持される触媒は、触媒金属粒子の外表面に耐蒸散性金属の層を有する二層構造の触媒であり、この詳細については後述する。セラミック担体の基材には、理論組成が $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ で表されるコーディエライトを主成分とするセラミックが好適に用いられ、これをハニカム構造に成形してセラミック担体とする。コーディエライト以外にも、アルミナ、スピネル、チタン酸アルミニウム、炭化珪素、ムライト等のセラミックを用いることができる。また、ハニカム構造体に限らず、ペレット状、粉末形状等、他の形状とすることもできる。

【0012】

セラミック担体は、基材セラミックの表面に、触媒を直接担持可能な多数の細孔を有している。この細孔は、具体的には、セラミック結晶格子中の欠陥（酸素欠陥または格子欠陥）、セラミック表面の微細なクラック、およびセラミックを構成する元素の欠損のうち、少なくとも1種類からなる。 γ -アルミナ等の高比表面積のコート層を形成することなく、触媒成分を担持可能とするには、これら細孔の直径あるいは幅が、通常、 0.1nm 以上 100nm 以下であり、細孔の深さは、 0.05nm 以上であることが望ましい。この大きさで、従来と同等な量の触媒成分（ 1.5g/L ）を担持可能とするには、細孔の数が、 1×10^{11} 個/L以上、好ましくは 1×10^{16} 個/L以上、より好ましくは 1×10^{17} 個/L以上であるとよい。

【0013】

セラミック表面に形成される細孔のうち、結晶格子の欠陥には、酸素欠陥と格子欠陥（金属空格子点と格子歪）がある。酸素欠陥は、セラミック結晶格子を構成するための酸素が不足することにより生ずる欠陥で、酸素が抜けたことにより形成される細孔に触媒成分を担持できる。格子欠陥は、セラミック結晶格子を構成するために必要な量以上の酸素を取り込むことにより生じる格子欠陥で、結晶

格子の歪みや金属空格子点によって形成される細孔に触媒成分を担持することが可能となる。

【0014】

結晶格子に酸素欠陥を形成するには、特願2000-104994に記載したように、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、焼成する工程において、①焼成雰囲気を減圧または還元雰囲気とする、②原料の少なくとも一部に酸素を含まない化合物を用い、低酸素濃度雰囲気で焼成することにより、焼成雰囲気または出発原料中の酸素を不足させるか、③酸素以外のセラミックの構成元素の少なくとも1種類について、その一部を該元素より価数の小さな元素で置換する方法が採用できる。コーディエライトの場合、構成元素は、Si(4+)、Al(3+)、Mg(2+)と正の電荷を有するので、これらを価数の小さな元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が不足し、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有するO(2-)を放出し、酸素欠陥が形成される。

【0015】

また、格子欠陥については、④酸素以外のセラミック構成元素の一部を該元素より価数の大きな元素で置換することにより形成できる。コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの少なくとも一部を、その元素より価数の大きい元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が過剰となり、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有するO(2-)を必要量取り込む。取り込まれた酸素が障害となって、コーディエライト結晶格子が整然と並ぶことができなくなり、格子歪が形成される。あるいは、電気的中性を維持するためにSi、Al、Mgの一部を放出し、空孔が形成される。この場合の焼成雰囲気は、大気雰囲気として、酸素が十分に供給されるようにする。なお、これら欠陥の大きさは数オングストローム以下と考えられるため、窒素分子を用いたBET法のような通常の比表面積の測定方法では、比表面積として測定できない

【0016】

酸素欠陥および格子欠陥の数は、コーディエライトハニカム構造体中に含まれ

る酸素量と相関があり、上記した必要量の触媒成分の担持を可能とするには、酸素量が47重量%未満（酸素欠陥）または48重量%より多く（格子欠陥）なるようにするのがよい。酸素欠陥の形成により、酸素量が47重量%未満になると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は17.2より少なくなり、コーディエライトの結晶軸の b_0 軸の格子定数は16.99より小さくなる。また、格子欠陥の形成により、酸素量が48重量%より多くなると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は17.6より多くなり、コーディエライトの結晶軸の b_0 軸の格子定数は16.99より大きくまたは小さくなる。

【0017】

触媒担持能を有する細孔のうち、セラミック表面の微細なクラックは、コーディエライトハニカム構造体に、熱衝撃または衝撃波を与えることによって、アモルファス相と結晶相の少なくとも一方に多数形成される。ハニカム構造体の強度を確保するためには、クラックは小さい方がよく、幅が約100nm以下、好ましくは約10nm程度ないしそれ以下であるとよい。

【0018】

熱衝撃を与える方法としては、コーディエライトハニカム構造体を加熱した後、急冷する方法が用いられる。熱衝撃を与えるのは、コーディエライトハニカム構造体内に、コーディエライト結晶相およびアモルファス相が形成された後であればよく、通常の方法で、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、焼成して得られたコーディエライトハニカム構造体を、所定温度に再加熱し、次いで急冷する方法、あるいは、焼成して冷却する過程で、所定温度から急冷する方法のいずれを採用することもできる。熱衝撃によるクラックを発生させるには、通常、加熱温度と急冷後の温度の差（熱衝撃温度差）が約80℃以上であればよく、クラックの大きさは熱衝撃温度差が大きくなるのに伴い大きくなる。ただし、クラックが大きくなりすぎると、ハニカム構造体としての形状の維持が困難になるため、熱衝撃温度差は、通常、約900℃以下とするのがよい。

【0019】

コーディエライトハニカム構造体において、アモルファス相は結晶相の周りに

層状に存在している。コーディエライトハニカム構造体を加熱した後、急冷することにより熱衝撃を与えると、アモルファス相と結晶相では熱膨張係数に差があるために、この熱膨張係数の差と熱衝撃の温度差に相当する熱応力が、アモルファス相と結晶相の界面付近に作用する。この熱応力にアモルファス相あるいは結晶相が耐えられなくなると、微細なクラックが発生する。微細なクラックの発生量は、アモルファス相の量によって制御でき、アモルファス相の形成に寄与すると考えられる原料中の微量成分（アルカリ金属元素やアルカリ土類金属等）を、通常量以上添加することによって、クラックの発生量を増加することができる。また、熱衝撃の代わりに、超音波や振動等の衝撃波を与えることもでき、コーディエライト構造内の強度の低い部分が衝撃波のエネルギーに耐えられなくなった時に、微細なクラックが発生する。この場合の微細なクラックの発生量は、衝撃波のエネルギーにより制御できる。

【0020】

触媒担持能を有する細孔のうち、セラミックを構成する元素の欠損は、液相法によりコーディエライト構成元素や不純物が溶出することによって形成される。例えば、コーディエライト結晶中のMg、Alといった金属元素、アモルファス相に含まれるアルカリ金属元素やアルカリ土類金属またはアモルファス相自身が、高温高圧水、超臨界流体、あるいはアルカリ溶液等の溶液に溶出することによって形成され、これら元素の欠損が細孔となって、触媒を担持可能とする。または、気相法により、化学的または物理的に欠損を形成することもできる。例えば、化学的方法としてはドライエッチングが、物理的方法としてはスパッタエッチングが挙げられ、エッチング時間や供給エネルギー等により、細孔量を制御できる。

【0021】

本発明のセラミック触媒体は、このようにして細孔を表面に多数形成したセラミック担体に、触媒成分を直接担持させてなり、例えば、エンジンの排ガス浄化触媒等に好適に用いられる。本発明の特徴は、この触媒を、触媒金属粒子とその外表面を覆う耐蒸散性金属の層を有する二層構造として、触媒の耐蒸散性を高めたことにある。触媒金属としては、通常、Pt、Pd、Ir、Rh等の貴金属触

媒が使用される。耐蒸散性金属としては、酸化物としての融点が 1100°C 以上の高融点金属、例えば、Rh、Mn、Ni、Cu、W、Cr等から選ばれる少なくとも1種が用いられる。これらのうち、Rh、Mn、Ni、Cu等を用いると、耐蒸散性金属自身が触媒活性を有するため、より好ましい。

【0022】

触媒金属粒子の外表面に耐蒸散性金属の層を形成する方法は、以下のようにする。まず、上述した表面に多数の細孔を有するセラミック担体を、貴金属等の触媒金属を含む溶液に浸漬、焼付けして、触媒金属を担持させる。次いで、この触媒金属を担持させたセラミック担体を、耐蒸散性金属を含む溶液に浸漬、焼付けすると、触媒金属粒子の外表面を覆って耐蒸散性金属の層が形成される。ここで、触媒成分を担持させるための溶媒は水でもよいが、本発明のセラミック担体に形成される欠陥やクラック等の細孔が微細であるため、水よりも表面張力の小さな溶媒、例えばエタノール等のアルコール系溶媒を用いるとより好ましい。水のように表面張力の大きい溶媒は、細孔内に浸透しにくいため、細孔を十分に活用できない場合があるが、表面張力の小さな溶媒を用いることで、微細な細孔内にも入り込むことができ、細孔を十分に活用して、 0.5 g/L 以上の触媒成分を担持することが可能である。なお、 CeO_2 等を助触媒として用いることもでき、触媒金属または耐蒸散性金属と同時に、あるいは別工程で担持させればよい。

【0023】

具体的には、例えば、Pt：塩化白金酸 0.07 mol/L 、Rh：塩化ロジウム 0.05 mol/L のエタノール溶液（混合溶液）に、担体を浸漬、乾燥させた後、 $500^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ で焼付けた後、について、Rh：塩化ロジウム 0.05 mol/L のエタノール溶液に、再度、担体を浸漬、乾燥させて、 $500^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ で焼付ける。図1は、このようにして得られた触媒粒子の構造を示す模式図で、担体表面に触媒金属であるPt、Rhが担持され、その外表面を覆うように、耐蒸散性金属であるRh酸化物の層が形成されて、触媒金属粒子が蒸散しないようにこれを保持している。Rh酸化物の層は、ガス透過可能であるので、排ガスと触媒金属の接触を妨げることはない。Rh酸化物の層は、耐蒸散性金属を担持した後の焼付け工程を大気雰囲気で行うことによって形成される。耐蒸

散性金属の層は酸化物層とする必要は必ずしもないが、最外層のRhを予め酸化させておくことで、触媒性能がより安定化する。

【0024】

触媒粒子の大きさは、通常、15nm以下、好ましくは、2～7nmとするのがよい。上記方法で得た触媒粒子の大きさは、5～6 μ m前後であり、この触媒粒子の大きさは、Pt:Rhの比や焼付け温度等によって変化する。図2は、Pt/Rh比と平均触媒粒径の関係を示したもので、通常、Pt/Rh比が15/1以下、好ましくは、4/1～10/1の範囲とすると、平均触媒粒径が上記範囲となる。また、この範囲で、図3に示すように、高い浄化性能が得られる。図3において、縦軸の50%浄化温度は浄化性能を評価する指標となるもので、評価用のセラミック触媒体のサンプル（サイズ ϕ 15 \times L10mm）に、HC（炭化水素）を含むモデルガスを導入するとともにサンプルの温度を徐々に上げ、HC浄化率が50%となる温度で示した。

【0025】

図3には、従来の3元触媒（ γ -アルミナコート後、触媒を担持したもの）の初期および劣化試験後（1000℃、24時間）の50%浄化温度を併せて示しており、蒸散等により劣化して触媒性能が低下していることが分かる。これに対し、本発明のセラミック触媒体のサンプルに同様の劣化試験を行ったところ、50%浄化温度にほとんど変化が見られず、耐蒸散性金属の層によって、触媒の耐蒸散性が向上し、劣化が抑制されたことが確認された。

【0026】

なお、上記方法では、Rhが触媒活性を有するため、Rhの一部をPtとともに担持して、Pt/Rhの外側をRhを含む耐蒸散性金属の層で覆った例を示したが、Ptのみを担持した後にRhを担持する方法でもよく、例えば、Pt:塩化白金酸0.07mol/Lのエタノール溶液に、担体を浸漬、乾燥し、500℃～900℃で焼付けて、Ptを担持させた後、Rh:塩化ロジウム0.05mol/Lのエタノール溶液に、再度、浸漬、乾燥、焼付け（大気雰囲気、500℃～900℃）を行えば、Ptの外側にRhを含む耐蒸散性金属の層が形成された触媒粒子となる。

【 0 0 2 7 】

触媒金属と耐蒸散性金属の組み合わせは、その他、必要に応じて適宜選択すればよく、例えば、触媒金属を I r とし、その外側に R h を含む耐蒸散性金属の層を形成することもできる。この場合、I r / R h 比は、通常、5 / 1 ~ 3 0 / 1 の範囲とするのがよい。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のセラミック触媒体に担持された触媒粒子の形状を示す模式図である。

【図 2】

P t / R h 比と平均触媒粒径の関係を示す図である。

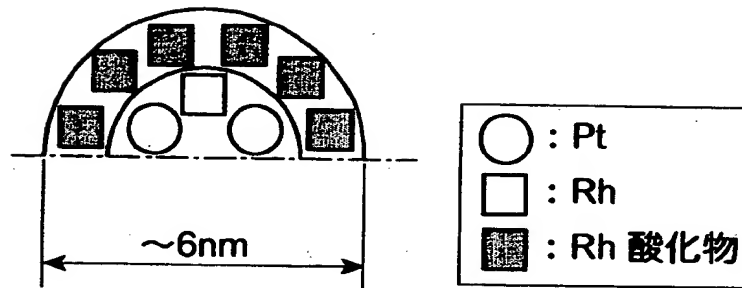
【図 3】

P t / R h 比と 5 0 % 浄化温度の関係を示す図である。

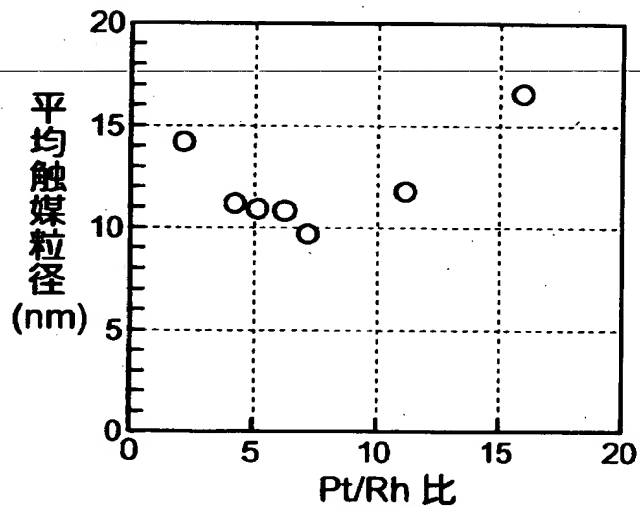
【書類名】

図面

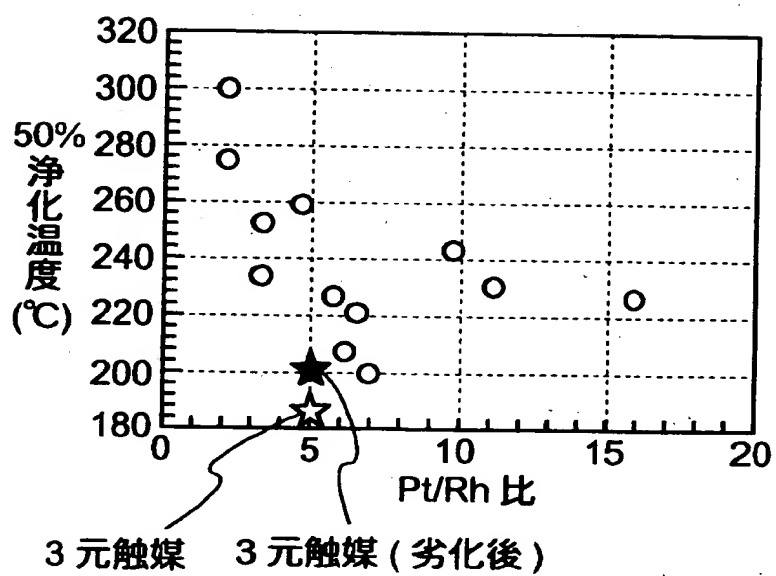
【図1】



【図2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 触媒を直接担持可能なセラミック担体を用いた触媒体において、触媒金属の蒸散による劣化を抑制し、耐久性を向上させる。

【解決手段】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体に、触媒を担持したセラミック触媒体において、触媒粒子を、Pt、Rh等の触媒金属粒子の外表面をRh等の耐蒸散性金属の層が覆う二層構造とする。耐蒸散性金属の層が触媒金属を保護し、その蒸散を防止して、劣化を抑制する。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004260]

1. 変更年月日	1996年10月 8日
[変更理由]	名称変更
住 所	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
氏 名	株式会社デンソー

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004695]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地

氏 名 株式会社日本自動車部品総合研究所